УДК 621.762

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДОВ МЕТАЛЛОВ

О.Б. Назаренко

НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете
E-mail: olganaz@mail2000.ru

Исследован фазовый и химический состав нанопорошков, полученных методом электрического взрыва вольфрамовых и алюминиевых проводников в жидких углеводородах и твердом парафине. Установлено, что плотность рабочей среды и динамическая вязкость способствуют увеличению выхода карбидных фаз, насыщенных углеродом. Результаты работ по изучению продуктов электровзрыва вольфрамовых проводников в конденсированных углеводородах показали возможность получения высокодисперсных порошков карбида вольфрама, характеризующихся максимумом распределения частиц по размерам в области 20...60 нм.

Введение

Тугоплавкие соединения, в том числе и карбиды металлов, широко применяют в науке и технике. Их использование представляет интерес для производства режущего инструмента, деталей конструкций, работающих в условиях высоких температур, как модификаторов литьевых сплавов. Существенное улучшение характеристик различных функциональных материалов может быть достигнуто при использовании нанопорошков (НП). Одним из методов синтеза порошков карбидов металлов нанодисперсного диапазона является электрический взрыв проводников (ЭВП) в углеродсодержащих средах.

Применимость метода ЭВП для синтеза таких карбидов металлов, как LaC_2, TiC, ZrC, NbC, Nb_2C, Ta_2C, MoC, W_2C, при взрывах в ацетилене, разбавленном аргоном, была показана в работе [1]. При взрыве алюминиевых проволочек в этане, изобутане и ацетилене был получен карбид алюминия Al_4C_3 [2]. Карбиды вольфрама, тантала и титана были получены при ЭВП в ацетилен-аргоновой и пропан-аргоновой среде [3]. Из этих работ следует, что электрический взрыв проводников в газовых средах приводит к образованию продуктов, в составе которых сохраняются остаточные металлы, а карбиды имеют дефицит по углероду (W_2C, WC_{1-x}, Ta_2C). Для увеличения выхода карбидов и получения более насыщенных углеродом фаз целесообразно повышать давление в разрядной камере, что технически не всегда оправдано, либо использовать более плотные конденсированные среды.

При взрыве проводников в конденсированных средах концентрация активных реагентов значительно выше, чем при взрыве в газах, что позволяет увеличить выход химических соединений и изменить их фазовый состав. Карбиды металлов получали при пиролизе углеводородных жидкостей с помощью ЭВП [4], но в этой работе показана лишь принципиальная возможность их синтеза. Особенности протекания процесса диспергирования металлов при пропускании мощного импульса тока и последующего взаимодействия продуктов ЭВП с окружающей жидкой или твердой средой в сравнении с ЭВП в газах позволяют расширить технологические возможности электровзрывного метода получения НП.

Целью данной работы является установление корреляционных зависимостей фазового состава нанопорошков, образующихся при электрическом взрыве вольфрамовых и алюминиевых проводников, от химического состава индивидуальных углеводородов и электрических характеристик взрыва.

Материалы и методики экспериментов

Нанопорошки получали на экспериментальной установке, основными элементами которой являлись: генератор импульсных токов, блок осциллографической регистрации разрядного тока в контуре и напряжения на взрываемом проводнике, разрядная камера. Накопитель энергии состоял из конденсаторов КМКИ-60-2,0. Измерение тока в контуре проводилось с помощью омического шунта и осциллографа С8-17. Напряжение на взрывающемся проводнике измерялось с использованием омического делителя напряжения. Подключение накопителя энергии к проводникам производилось с помощью управляемого разрядника. Электрический взрыв проводников осуществляли в режиме "быстрого взрыва" с бесконечной паузой тока. Величина удельной введенной энергии (e) регулировалась путем изменения зарядного напряжения, величины зарядной емкости или длины взрываемого проводника и принимала значения от 0,4 до $1{,}5e_c$ (e_c – энергия сублимации материала проводника). Параметры электрического контура экспериментальной установки: емкость накопительного конденсатора C = 1–2 мкФ; напряжение зарядки конденсатора U = 15...30 кВ; индуктивность разрядного контура L = 0,5...2,0 мкГн.

В качестве рабочей среды использовали жидкие углеводороды: гексан, декан, бензол, толуол, а также твердый парафин. Физико-химические свойства используемых в экспериментах жидкостей представлены в табл. 1. Для взрыва применяли вольфрамовые и алюминиевые проводники диаметром 0,2...0,3 мм и длиной 0,04...0,12 м. Содержание примесей металлов в алюминиевом проводнике составляло ~0,4 % мас., а в вольфрамовом ~0,5 % мас.

Полуколичественный фазовый анализ состава полученных порошков проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием CuKα-излучения трубки. Дисперсность и форма частиц определялась с помощью растрового электронного микроскопа *JSM*-840. Термический анализ проводился на дериватографе *Q*-1000 при стандартных условиях: скорость нагрева ~10 °С/мин, масса исследуемых образцов ~$5 \cdot 10^{-5}$ кг.

Результаты и обсуждение

Для системы W-C известно существование низкотемпературной модификации β-WC, высокотемпературной модификации β-WC и ряда модификаций W_2C, отличающихся параметрами решетки [5]. Согласно данным рентгенофазового анализа порошки, полученные электрическим взрывом вольфрамовых проводников в жидких углеводородах, содержали следующие фазы: W, W_2C, WC_{1-x} (табл. 2).

Фаза W_2C имеет гексагональную плотно упакованную решетку. В зависимости от температуры полукарбид вольфрама W_2C может иметь несколько кристаллических форм (γ-, ε-, β-, α-фазы), отличающихся степенью упорядоченности атомов углерода в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки из атомов вольфрама или типом кристаллической

Таблица 1. *Физико-химические свойства жидких углеводородов*

Наименование углеводорода	Формула	Молекулярная масса, г/моль	Динамическая вязкость, сП	Плотность, кг/дм^3	Соотношение C/H в молекуле (атомное)
Гексан	C_6H_{14}	86,2	0,307	0,66	0,429
Декан	$C_{10}H_{22}$	142,3	0,907	0,73	0,455
Бензол	C_6H_6	78,1	0,649	0,88	1,000
Толуол	$C_6H_5CH_3$	92,1	0,584	0,87	0,875

решетки. Низкотемпературная модификация монокарбида вольфрама α-WC имеет простую гексагональную структуру. Высокотемпературная модификация β-WC кристаллизуется в гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) и устойчива при температурах выше 2800 K. Фазу β-WC можно рассматривать как нестехиометрический ГЦК-карбид WC_{1-x}, где $0 \le x \le 0{,}41$. При охлаждении от температуры синтеза до комнатной температуры, согласно [6, 7], нестехиометрический карбид переходит через температуру упорядочения и стремится в упорядоченное состояние. Превращения порядок-беспорядок в карбидах являются фазовыми переходами первого рода [6, 7] со скачкообразным изменением объема. В то же время процесс упорядочения является диффузионным, поэтому превращение происходит не мгновенно, а в течение нескольких десятков минут. Высокие температуры синтеза карбида вольфрама в процессе электровзрыва и быстрое охлаждение образующихся порошков приводят к стабилизации метастабильного неупорядоченного состояния карбида WC_{1-x}.

Качественный состав продуктов электрического взрыва вольфрамовых проводников при введенной энергии ~$1{,}2e_c$ в зависимости от вида жидкого углеводорода представлен на рис. 1. С ростом соотношения C/H и повышением плотности жидкого углеводорода выход карбида вольфрама WC_{1-x} увеличивался, а содержание в продуктах металлического вольфрама снижалось.

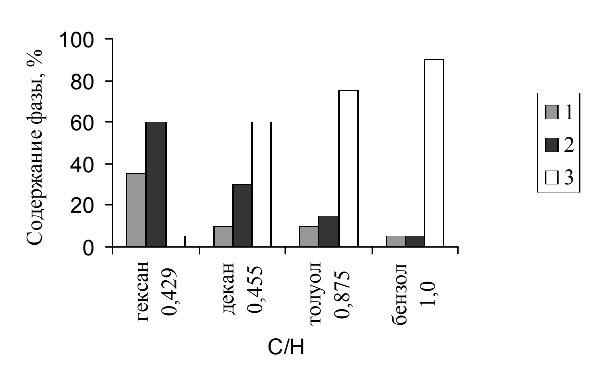


Рис. 1. *Содержание фаз в продуктах электровзрыва вольфрамовых проводников в зависимости от соотношения C/H в молекулах углеводородов: 1) W; 2) W_2C; 3) WC_{1-x}*

Исследование влияния величины введенной энергии на фазовый и химический состав продуктов ЭВП проводили, используя в качестве рабочей среды декан. Основным продуктом электровзрыва вольфрамовых проводников в декане, по данным рентгенофазового анализа, был карбид WC_{1-x}. Относительное содержание фаз W и W_2C, определенное как отношение интенсивностей (*J*) 100 %-ных рефлексов этих фаз на рентгенограммах к интенсивности 100 %-ного рефлекса фазы WC_{1-x}, в зависимости от величины введенной энергии показано на рис. 2.

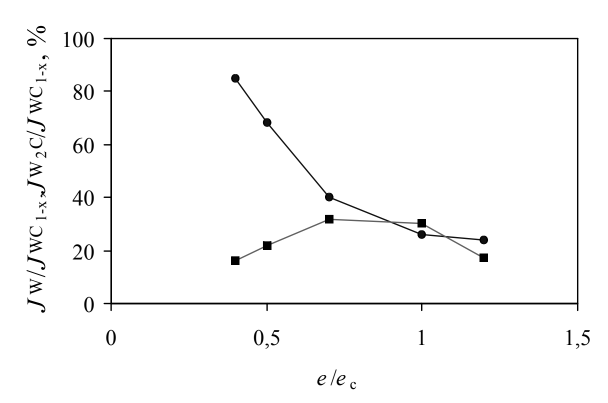


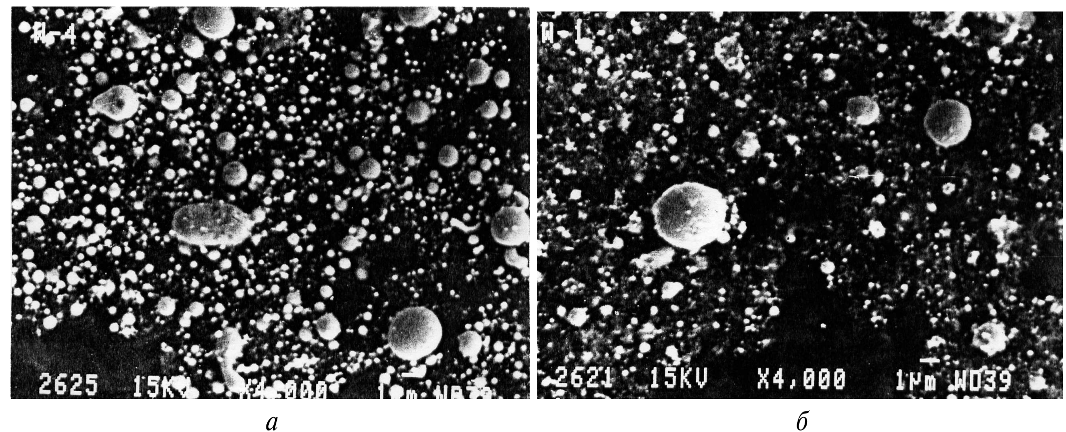
Рис. 2. *Зависимости относительного содержания фаз W (●) и W_2C (■) в продуктах электровзрыва вольфрамовых проводников в декане от величины введенной в проводник энергии*

При электровзрыве вольфрамовых проводников в жидких углеводородах даже в условиях максимального энерговвода (e/e_c = 1,2) образующийся карбид вольфрама являлся нестехиометрическим соединением с недостатком по углероду WC_{1-x}. Электрический взрыв вольфрамовых проводников в твердом предельном углеводороде – парафине позволил получить, по данным рентгенофазового анализа, более насыщенный углеродом стехиометрический карбид вольфрама WC (табл. 2). Наличие небольших примесей оксида вольфрама WO_3 в продуктах взрыва, вероятно, связано с окислением продуктов диспергирования проводников за счет их истечения из канала разряда и контакта с воздухом.

Анализ снимков, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, показал, что продукты электровзрыва вольфрамовых проводников в декане представляют собой порошки, частицы которых имеют сферическую форму с гладкой поверхностью, их диаметр составлял от 5...3 до 0,1 мкм и менее (рис. 3). Наблюдалась общая для продуктов ЭВП в любой среде (газовой, жидкой, твердой) тенденция уменьшения размеров частиц порошков с увеличением введенной в проводник энергии.

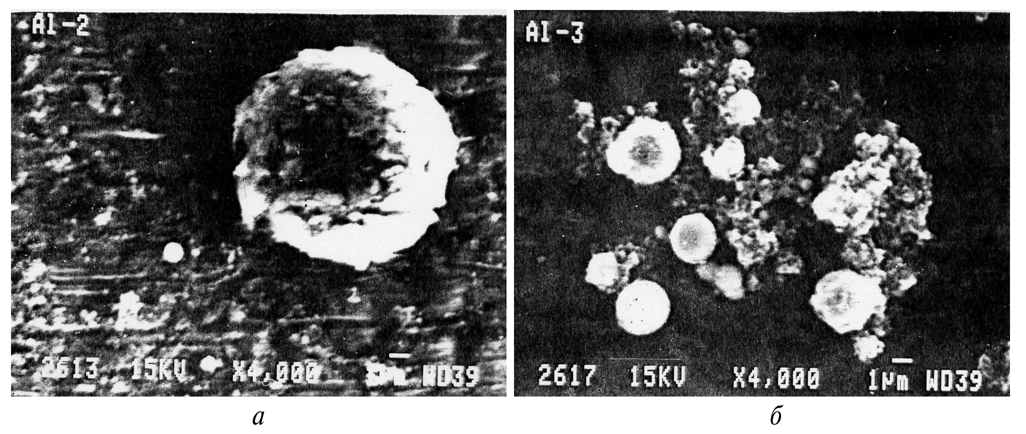
Таблица 2. *Фазовый состав продуктов электрического взрыва алюминиевых и вольфрамовых проводников*

Материал взрываемого проводника	Состав окружающей среды при электрическом взрыве проводников	Фазовый состав продуктов ЭВП
Al	Декан	Al, Al_4C_3
W	Гексан	W, W_2C, WC_{1-x}
W	Декан	W, W_2C, WC_{1-x}
W	Бензол	W, W_2C, WC_{1-x}
W	Толуол	W, W_2C, WC_{1-x}
W	Парафин	WC



а б

Рис. 3. *Микрофотографии порошков, полученных при электрическом взрыве вольфрамовых проводников в декане при: а) e/e_c=0,4, б) e/e_c=1,1*



а б

Рис. 4. *Микрофотографии порошков, полученных при электрическом взрыве алюминиевых проводников в декане при: а) e/e_c=0,65, б) e/e_c=1,2*

Для анализа условий формирования карбидов при ЭВП было проведено сравнение продуктов электровзрыва вольфрамовых и алюминиевых проводников. В составе продуктов электровзрыва алюминиевых проводников в декане был обнаружен карбид алюминия и непрореагировавший алюминий (табл. 2). Причем основным конечным продуктом даже при достаточно высоком значении введенной энергии e/e_c = 1,5 оставался металлический алюминий, а относительное содержание карбида алюминия не превышало 40 %.

Порошки, полученные электрическим взрывом алюминиевых проводников в декане, состоят из частиц диаметром 10...0,1 мкм, форма которых также близка к сферической, но поверхность имеет рыхлую структуру. Кроме того, имеется мелкая, трудноразрешимая при получении снимков фракция (диаметр частиц менее 0,1 мкм), образующая рыхлые ассоциаты (рис. 4).

Анализ полученных результатов по синтезу карбидов показал, что при одинаковой введенной в проводник энергии выход карбида алюминия Al_4C_3 значительно меньше выхода карбида вольфрама. Низкий выход карбида алюминия при ЭВП можно объяснить, если проанализировать зависимость изобарно-изотермического потенциала ΔG реакции образования карбида алюминия от температуры [8, 9]. Температурный предел устойчивости карбида алюминия ограничивается 3000 K. В случае электровзрыва алюминиевых проводников в декане химическая реакция сначала протекает в газовой фазе, а затем, при более низких температурах, ниже температуры кипения алюминия (2720 K), за счет диффузии атомов углерода в частицу алюминия: $4Al_{(ж)} + 3C_{(г)} = Al_4C_{3(тв)}$. По мере протекания реакции на поверхности металлической частицы образуется сплошной слой карбида алюминия, ограничивающий диффузию атомов углерода к металлу. Это подтверждают и микрофотографии – частицы имеют сферическую форму с рыхлой поверхностью.

Для карбидов вольфрама верхняя граница температурной устойчивости существенно выше: в области температур ~3000 K наблюдается снижение ΔG. Морфология частиц указывает на возможность образования карбидов вольфрама в виде жидкой фазы (рис. 3): частицы имеют сферическую форму с гладкой поверхностью. Следовательно, в условиях ЭВП карбиды вольфрама образуются выше температуры их плавления (для W_2C, например, $T_{пл}$ ~3130 K), за счет диффузии атомов углерода в

частицу жидкого вольфрама: $2W_{(ж)} + C_{(г)} = W_2C_{(ж)}$. То, что основным конечным продуктом электрического взрыва вольфрамовых проводников в жидких углеводородах является нестехиометрический карбид вольфрама WC_{1-x}, объясняется высокой концентрацией активных атомов углерода во время прохождения химической реакции и быстрым охлаждением образующихся порошков. Известно, что карбид вольфрама WC_{1-x} устойчив при температурах более 2800 K [8]. Таким образом, высокий выход нанопорошков карбидов вольфрама является следствием более высокой их термической устойчивости в сравнении с карбидом алюминия.

Активность полученных НП карбидов вольфрама определяли с помощью дифференциального термического анализа при нагревании в воздухе по следующим параметрам: температура начала окисления ($T_н$,°C), максимальная скорость окисления $v_{ок}$, мг/мин), степень превращения (степень окисленности) порошков в интервале температур до 1000 °C (α, %), приведенный (условный) тепловой эффект – отношение площади пика S на кривой тепловыделения к приросту массы Δm анализируемого образца ($S/\Delta m$, %). Указанные параметры приведены в табл. 3.

Таблица 3. *Термическая устойчивость при нагревании в воздухе порошков, полученных электровзрывом вольфрамовых проводников в декане*

e/e_c	$T_н$, °C	α, % до 1000 °C	$v_{ок}$, мг/мин	$S/\Delta m$, %
0,4	480	10,8	2,0	100*
0,5	560	15,4	6,3	86
0,7	570	18,8	9,0	82
1,1	540	16,5	7,0	96

*Примечание: * тепловой эффект образца принят за 100 %*

В исследованном диапазоне вводимых в проводник энергий степень окисленности (прирост массы образца при нагревании до 1000 °C) с ростом e/e_c от 0,4 до 0,7 возрастает, а затем более медленно уменьшается. С увеличением вводимой энергии и повышением дисперсности продуктов ЭВП наблюдался рост температуры начала интенсивного окисления с 480 °C до 570 °C. При дальнейшем увеличении e/e_c температура начала окисления уменьшилась до 540 °C. Зависимость скорости окисления продуктов ЭВП аналогична зависимостям степени окисленности образцов и температуры начала интенсивного окисления от e/e_c. Изучение тепловых эффектов окисления продуктов электрического взрыва вольфрамовых проводников в декане показало, что максимальный тепловой эффект соответствует продуктам, полученным при e/e_c = 0,4. Минимальным тепловым эффектом окисления обладают продукты, полученные при e/e_c = 0,5...0,7.

Параметры термической устойчивости образцов, полученных электровзрывом вольфрамовых проводников в декане, полностью коррелируют с зависимостью фазового и химического состава порошков от введенной энергии. С ростом введенной энергии содержание остаточного вольфрама уменьшалось, а выход карбидов W_2C и WC_{1-x} увеличивался.

Выводы

1. При электрическом взрыве проводников в углеродсодержащих средах на выход карбидов влияет отношение C/H в молекулах углеводородов: с ростом отношения C/H увеличивается выход насыщенных углеродом карбидных фаз и снижается содержание остаточного металла в продуктах электровзрыва. Повышение динамической вязкости и плотности рабочей среды также способствует увеличению содержания карбидных фаз, обогащенных углеродом.
2. На содержание карбидов в конечных продуктах ЭВП существенное влияние оказывает верхняя граница их температурной устойчивости: в продуктах ЭВП наблюдается повышенное содержание карбидных фаз металлов, устойчивых до более высоких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook E., Siegel B. Carbide synthesis by metal explosions in acetylene // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1968. – V. 30. – P. 1699–1706.
2. Johnson R.L., Siegel B. Chemistry of electrical wire explosions in hydrocarbone // J. of Electrochem. Soc. – 1968. – V. 155. – № 1. – P. 24–28.
3. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дисс. ... к.т.н. – Томск, 1999. – 212 с.
4. Вишневецкий И.И. Исследование разложения углеводородов в импульсных электрических разрядах: Дисс. ... к.т.н. – Томск, 1974. – 237 с.
5. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.Ч. Карбиды вольфрама. – Киев: Наукова думка, 1974. – 173 с.
6. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
7. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. – М.: Наука, 1988. – 308 с.
8. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: Справочник. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 320 с.
9. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Ред. А.П. Зефиров. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.